

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 88117803.2

22 Anmeldetag: 26.10.88

61 Int. Cl. 4: **C07D 401/06 , C07D 417/14 ,
C07D 413/14 , C07D 403/06 ,
C07D 417/06 , C07D 401/14 ,
A01N 43/50 , A01N 43/40 ,
A01N 43/78 , A01N 43/80 ,
A01N 43/56**

30 Priorität: 06.11.87 JP 279042/87

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.05.89 Patentblatt 89/20

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

71 Anmelder: **NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO**
K.K.
Itohpa Nihonbashi Honcho Building 7-1,
Nihonbashi Honcho 2-chome
Chuo-ku Tokyo 103(JP)

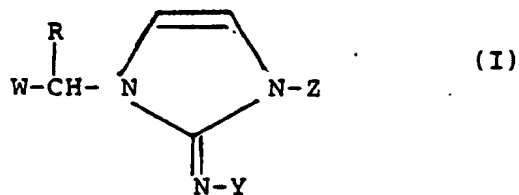
72 Erfinder: **Shiokawa, Kozo**
210-6, Shukugawara Tama-ku
Kawasaki-shi Kanagawa-ken(JP)
Erfinder: **Tsuboi, Shinichi**
3-26-1, Hirayama
Hino-shi Tokyo(JP)
Erfinder: **Sasaki, Shoko**
1-7-3, Higashi-Hirayama
Hino-shi Tokyo(JP)
Erfinder: **Moriya, Koichi**
5-7-11, Ueno
Taito-ku Tokyo(JP)
Erfinder: **Hattori, Yumi**
598, Kobiki-cho
Hachioji-shi Tokyo(JP)
Erfinder: **Shibuya, Katsuhiko**
39-15, Namiki-cho
Hachioji-shi Tokyo(JP)

74 Vertreter: **Ernst, Hilmar, Dr. et al**
Bayer AG Konzernverwaltung RP
Patentabteilung
D-5090 Leverkusen, Bayerwerk(DE)

EP 0 315 826 A1

54 **Imidazoline.**

57 Die vorliegende Erfindung betrifft neue Imidazoline der Formel (I)



Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als sehr potente Insektizide.

In der vorstehenden Formel bezeichnen

R Wasserstoff oder Alkyl,

Y Nitro oder Cyano,

W eine gegebenenfalls substituierte, 5-oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die wenigstens ein aus der aus Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefel-Atomen bestehenden Gruppe ausgewähltes Hetero-Atom enthält, und

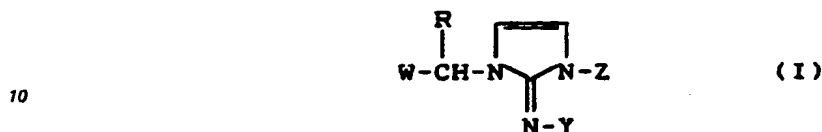
Z Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Cyanoalkyl, Halogenoalkyl, Aryl, Acyl oder $-CH_2-W$ (worin W die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen hat).

Imidazoline

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Imidazoline, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide.

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte 1-substituierte 1,2-Dihydro-2-nitro-iminopyridine antiinflammatorische Wirkungen aufweisen {siehe J. Med. Chem. Band 14, Seiten 988-990 (1971)}.

5 Nunmehr wurden neue Imidazoline der Formel (I)



gefunden, in der

15 R Wasserstoff oder Alkyl bezeichnet,

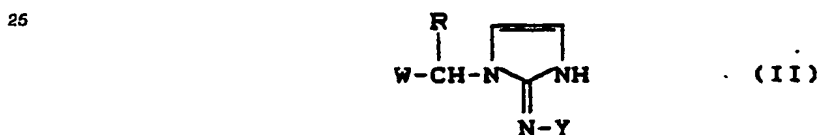
Y Nitro oder Cyano bezeichnet,

W eine gegebenenfalls substituierte, 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe bezeichnet, die wenigstens ein aus der aus Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefel-Atomen bestehenden Gruppe ausgewähltes Hetero-Atom enthält, und

20 Z Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Cyanoalkyl, Halogenoalkyl, Aalkyl, Acyl oder -CH₂-W (worin W die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen hat) bezeichnet.

Die Imidazoline der Formel (I) werden erhalten, wenn

(a) Verbindungen der Formel (II)



in der

R, Y, und W die im vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (III)

35 Z-M (III),

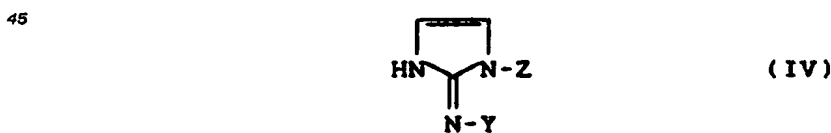
in der

Z die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen hat und

40 M Halogen oder -OSO₂-L bezeichnet, worin L Methyl, Phenyl oder TolyI darstellt,

in Gegenwart inerte Lösungsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart von Basen umgesetzt werden, oder

(b) Verbindungen der Formel (IV)



in der

Y und Z die im vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (V)



- 5 R, W und M die im vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben,
in Gegenwart inerter Lösungsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart von Basen umgesetzt werden.

Die neuen Imidazoline zeigen potente Insektizide Eigenschaften. Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Imidazoline beträchtlich stärkere insektizide Wirkungen als die bekannten und als

10 antientzündlich wirksam beschriebenen Verbindungen aus dem obengenannten Stand der Technik.

Unter den Imidazolinen der Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung sind bevorzugte Verbindungen solche, in denen

R Wasserstoff oder Methyl ist,

Y Nitro ist,

- 15 W eine 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe ist, die 1 oder 2 aus der aus Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefel-Atomen bestehenden Gruppe ausgewähltes Hetero-Atom enthält, mit der Maßgabe, daß wenigstens eines der Hetero-Atome ein Stickstoff-Atom ist und die heterocyclische Gruppe gegebenenfalls wenigstens einen Substituenten haben kann, der aus der aus Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Halogenoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkenyl mit 2 bis 4

- 20 Kohlenstoff-Atomen Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen und Alkynyl mit 3 bis 4 Kohlenstoff-Atomen bestehenden Gruppe ausgewählt ist, und
Z Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkenyl mit 3 Kohlenstoff-Atomen, Alkynyl mit 3 Kohlenstoff-Atomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 2 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylthioalkyl mit insgesamt 2 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Cyano-substituiertes Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff-Atomen, Chloroalkyl mit 3 Kohlenstoff-Atomen, Benzyl (das gegebenenfalls durch Chlor oder Cyano substituiert sein kann), Acyl (das gegebenenfalls durch Chlor substituiert sein kann), Benzoyl oder $-\text{CH}_2-\text{W}$ (worin W die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen hat) ist.

Ganz besonders bevorzugte Imidazoline der Formel (I) sind diejenigen, in denen

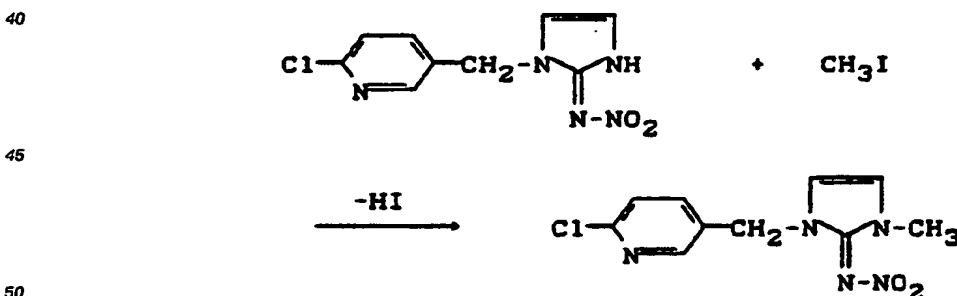
- 30 R Wasserstoff ist,

Y Nitro ist,

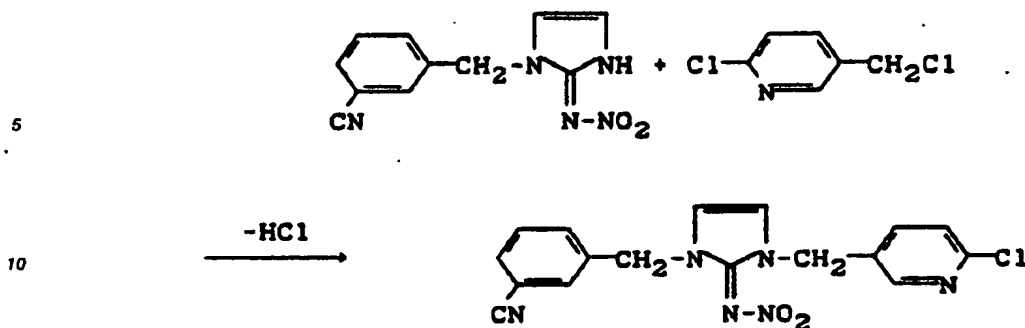
W Pyridyl oder Thiazolyl ist, das gegebenenfalls am Ring mit Chlor, Methyl oder Trifluoromethyl substituiert ist, und

- 35 Z Methyl, Allyl, Propargyl, 3-Cyanobenzyl, 4-Chlorobenzyl, Acetyl, Benzoyl, 2-Chloro-5-pyridyl oder 2-Chloro-5-thiazolyl ist.

Wenn in dem Verfahren (a) beispielsweise 3H-1-(2-Chloropyridin-5-ylmethyl)-2-nitroiminolimidazolin und Methyljodid als Ausgangsstoff eingesetzt werden, kann der Reaktionsverlauf durch die folgende Gleichung dargestellt werden:



- 55 Wenn in dem Verfahren (b) beispielsweise 3H-1-(3-Cyanobenzyl)-2-nitroiminolimidazolin und 2-Chloro-5-(chloromethyl)pyridin als Ausgangsstoffe eingesetzt werden, kann der Reaktionsverlauf durch die folgende Gleichung dargestellt werden:



15 In dem Verfahren (a) sind die Verbindungen der Formel (II) Verbindungen auf der Basis der vorstehenden Definitionen von R, Y, und W, vorzugsweise Verbindungen auf der Basis der vorstehenden bevorzugten Definitionen.

Die Verbindungen der Formel (II) sind neu und können z.B. für den Fall, daß Y für NO₂ steht, erhalten werden, wenn 2-Nitroaminoimidazol der Formel



mit den oben bezeichneten Verbindungen der Formel (V) in Gegenwart inerter Lösungsmittel umgesetzt wird.

30 2-Nitroaminoimidazol kann dadurch erhalten werden, wie in einem nachfolgenden Beispiel gezeigt wird, daß der bekannte S-Methyl-N-nitro-isothioharnstoff mit Aminoacetaldehyd-dimethylacetal in Gegenwart inerter Lösungsmittel umgesetzt wird.

In dem Verfahren (a) sind die Verbindungen der Formel (III) Verbindungen auf der Basis der vorstehenden Definitionen von Z und M.

35 In der Formel (III) hat Z vorzugsweise die bereits im Vorstehenden als bevorzugt angegebenen Bedeutungen, und M bezeichnet vorzugsweise Chlor, Brom, Iod oder Tosyloxy.

Die Verbindungen der Formel (III) sind auf dem Gebiet der organischen Chemie bereits bekannt, und als Beispiele für diese Verbindungen erwähnt seien Methylidid, 3-Cyano-benzylchlorid, 2-Chloro-5-(chloromethyl)pyridin und Acetylchlorid.

40 In den Verfahren (b) sind die Verbindungen der Formel (IV) Verbindungen auf Basis der vorstehenden Definitionen von Y und Z, vorzugsweise Verbindungen auf der Basis der vorstehenden bevorzugten Definitionen.

Die Verbindungen der Formel (IV) können dadurch erhalten werden, daß 2-Nitroaminoimidazol mit den Verbindungen der Formel (III) in Gegenwart inerter Lösungsmittel umgesetzt wird.

45 Die Verbindungen der Formel (V) sind Verbindungen auf Basis der vorstehenden Definitionen von R, W und M.

In der Formel (V) haben R und W vorzugsweise die bereits im Vorstehenden als bevorzugt angegebenen Bedeutungen, während M vorzugsweise Chlor, Brom, Iod oder Tosyloxy bezeichnet.

50 Die Verbindungen der Formel (V) sind bekannt, und als Beispiele für diese Verbindungen erwähnt seien 2-Chloro-5-(chloromethyl)pyridin, 2-Chloro-5-(chloromethyl)thiazol, 5-Chloromethyl-3-methyl-isoxazol und 5-Chloromethyl-2-methylpyridin.

55 Beispiele für die Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel sind Wasser; aliphatische, cycloaliphatische und aromatische, gegebenenfalls chlorierte, Kohlenwasserstoffe, etwa Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Ligrolin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid, Chlorbenzol und dergleichen; Ether, etwa Diethylether, Methylethylether, Diisopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan, Tetrahydrofuran und dergleichen; Ketone, etwa Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon, Methylisobutylketon und dergleichen; Nitrile, etwa Acetonitril, Propionitril Acrylnitril und dergleichen;

Alkohole, etwa Methan I, Ethanol, Isopropanol, Butanol, Ethylenglycol und dergleichen; Ester, etwa Ethylacetat, Amylacetat und dergleichen; Säureamide, etwa Dimethylformamid, Dimethylacetamid und dergleichen; und Sulfone und Sulfoxide, etwa Dimethylsulfoxid, Sulfolan und dergleichen; sowie Basen, beispielsweise Pyridin etc..

- 5 Weiterhin können als Basen anorganische Basen wie Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumhydrid und dergleichen und organische Basen wie Triethylamin und dergleichen eingesetzt werden.

Bei dem Verfahren (a) kann die Reaktionstemperatur innerhalb eines breiten Bereichs variiert werden. Im allgemeinen wird die Reaktion bei einer Temperatur von etwa 0 °C bis 120 °C, vorzugsweise von etwa 20 °C bis 80 °C, durchgeführt. Im allgemeinen läßt man die Reaktion unter normalem Druck ablaufen, 10 obwohl es auch möglich ist, einen höheren oder niedrigeren Druck anzuwenden.

- Wenn das Verfahren (a) gemäß der vorliegenden Erfindung durchgeführt wird, werden beispielsweise etwa 1,0 bis 1,2 mol Triethylamin als Base und etwa 1 bis 1,2 mol, vorzugsweise etwa 1 mol, der Verbindungen der Formel (III) pro 1 mol der Verbindungen der Formel (II) eingesetzt. Die Reaktion kann in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels wie Dimethylformamid durchgeführt werden, um die angestrebten 15 Verbindungen der Formel (I) zu erhalten.

Bei der Durchführung des Verfahrens (a) ist es weiterhin möglich, zunächst die Verbindungen der Formel (II) mit einer Base wie Natriumhydrid in die Natrium-Salze der Verbindungen (II) zu überführen, die dann mit den Verbindungen der Formel (III) umgesetzt werden, um praktisch die gewünschten Verbindungen der Formel (I) zu erhalten.

- 20 Wenn das oben bezeichnete Verfahren (b) durchgeführt wird, ist es möglich, irgendein inertes Lösungsmittel einzusetzen, das dem im Verfahren (a) gemäß der vorliegenden Erfindung verwendeten ähnelt.

Das Verfahren (b) kann unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden, wie sie bei dem Verfahren (a) angewandt wurden. Wenn das Verfahren (b) durchgeführt wird, werden beispielsweise 25 etwa 1,0 bis 1,2 mol Triethylamin als Base und etwa 1 bis 1,2 mol, vorzugsweise etwa 1 mol, der Verbindungen der Formel (V) pro 1 mol der Verbindungen der Formel (IV) eingesetzt. Diese Reaktion sollte vorzugsweise in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels wie Ethanol durchgeführt werden, um die angestrebten Verbindungen der Formel (I) zu erhalten.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe werden von Pflanzen gut vertragen, haben einen günstigen Wert der 30 Toxizität gegenüber warmblütigen Tieren und lassen sich einsetzen zur Bekämpfung von Arthropoden-Schädlingen, insbesondere von Insekten, die in der Land- und Forstwirtschaft auftreten zum Schutz von Lagerprodukten und Materialien und auf dem Gebiet der Hygiene. Sie sind gegenüber normal empfindlichen und resistenten Species sowie gegen alle oder einige Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben genannten Schädlingen zählen:

- 35 Aus der Klasse der Isopoda beispielsweise
Oniscus asellus, *Armadillidium vulgare* und *Porcellio scaber*;
 aus der Klasse der Diplopoda beispielsweise
Blaniulus guttulatus;
 aus der Klasse der Chilopoda beispielsweise
 40 *Geophilus carpophagus* und *Scutigera spec.*;
 aus der Klasse der Symphyla beispielsweise
Scutigera immaculata;
 aus der Ordnung der Thysanura beispielsweise
Lepisma saccharina;
 45 aus der Ordnung der Collembola beispielsweise
Onychiurus armatus;
 aus der Ordnung der Orthoptera beispielsweise
Blatta orientalis, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*,
Gryllotalpa spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis* und *Schistocerca gregaria*;
 50 aus der Ordnung der Dermaptera beispielsweise
Forficula auricularia,
 aus der Ordnung der Isoptera beispielsweise
Reticulitermes spp.;
 aus der Ordnung der Anoplura beispielsweise
 55 *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.* und *Linognathus spp.*,
 aus der Ordnung der Mallophaga beispielsweise
Trichodectes spp. und *Damalinea spp.*.

aus der Ordnung der Thysanoptera beispielsweise

Hercinothrips femoralis und *Thrips tabaci*;

aus der Ordnung der Heteroptera beispielsweise

Eurygaster spp., *Dysdercus intermedius*, *Plesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus* und

6 *Triatoma* spp.;

aus der Ordnung der Homoptera beispielsweise

Aleurodes brassicae, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp.; *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*,
10 *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp. und *Psylla* spp.;

Aus der Ordnung der Lepidoptera beispielsweise

Pectinophora gossypiella, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysoorhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix*
15 *thurberella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp.,
Spodoptera exigua, *Mamestra brassicae*, *panolis flammea*, *prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*,
Carpocapsa pomonella, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*,
Cacoecia podana, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima* und
Tortrix viridana;

20 aus der Ordnung der Coleoptera beispielsweise

Anobium punctatum, *Rhizopertha dominica*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*,
Leptinotarsa decemlineata, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna*
varivestis, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Antonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorynchus*
sulcatus, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma*
25 spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*,
Gibbium psyllodes, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*,
Amphimallon solstitialis und *Costelytra zealandica*;

aus der Ordnung der Hymenoptera beispielsweise

Diprion spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis* und *Vespa* spp.;

30 aus der Ordnung der Diptera beispielsweise

Aedes spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora*
erythrocephala, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hypobosca* spp., *Stomoxys*
spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia*
spp., *Pegomya hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae* und *Tipula paludosa*.

35 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in gebräuchliche Formulierungen überführt werden, wie
Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, mit dem Wirkstoff
imprägnierte natürliche oder synthetische Stoffe, sehr feine Kapseln in polymeren Substanzen, Überzugs-
massen zur Verwendung auf Saatgut (Beizmittel) sowie Formulierungen für den Einsatz mit Verbrennungs-
einrichtungen wie Räucherpatronen, Räucherboxen und Räucherschlangen sowie für die kalte Vernebelung
40 und die warme Vernebelung nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren.

Diese Formulierungen können in bekannter Weise hergestellt werden, beispielsweise durch Vermischen
der Wirkstoffe mit Streckmitteln, das heißt, mit flüssigen oder verflüssigten gasförmigen oder festen
Verdünnungsmitteln oder Trägern, gegebenenfalls unter Verwendung grenzflächenaktiver Mittel, das heißt,
von Emulgatoren und/oder Dispergiernmitteln und/oder schaumbildenden Mitteln. Bei Verwendung von
45 Wasser als Streckmittel können organische Lösungsmittel beispielsweise als Hilfslösungsmittel verwendet
werden.

Als flüssige Lösungsmittel, Verdünnungsmittel oder Träger hauptsächlich geeignet sind aromatische
Kohlenwasserstoffe wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthalene, chlorierte aromatische oder chlorierte aliphati-
sche Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Chlorethylbenzol oder Methylchlorid, aliphatische Kohlenwasser-
50 stoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, beispielsweise Mineralöl-Fractionen, Alkohole wie Butanol oder Glycol
sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon
oder stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid sowie auch Wasser.

Unter verflüssigten gasförmigen Verdünnungsmitteln oder Trägern sind Flüssigkeiten zu verstehen, die
bei normaler Temperatur und normalen Druck gasförmig wären, beispielsweise Aerosol-Treibmittel wie
55 hogenisierte Kohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid.

Als feste Träger verwendbar sind gemahlene natürliche Minerale wie Kaoline, Tone, Talkum, Kreide,
Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatommeen und gemahlene synthetische Minerale wie hochdis-
perse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silicate. Als feste Träger für Granulate können zerkleinerte und

fraktionierte Natursteinmaterialien verwendet werden, etwa Calcit, Marmor, Bimsstein, Sepiolith und Dolomit sowie synthetisches Granulat aus anorganischen und organischen Mehlen und Granulat aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel.

Als emulgierende und/oder schaubildende Mittel können nicht-ionische und anionische Emulgatoren wie Polyoxyethylenfettsäureester, Polyoxyethylenfettalkoholether, beispielsweise Alkylarypolyglycol-Ether, Alkylsulfonate, Arylsulfonate sowie Albumin-Hydrolyseprodukte verwendet werden. Zu Dispergiermitteln zählen beispielsweise Ligninsulfit-Ablaugen und Methylcellulose.

Haftmittel wie Carboxymethylcellulose und natürliche und synthetische Polymere in Form von Pulvern, Granulat oder Latices wie Gummi arabicum, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat können bei der Formulierung verwendet werden.

Es ist möglich, farbgebende Mittel, etwa anorganische Pigmente wie beispielsweise Eisenoxid, Titanoxid und Preußisch Blau und organische Farbstoffe wie Alizarin-Farbstoffe, Azo-Farbstoffe oder Metallphthalocyanin-Farbstoffe, sowie Spuren-Nährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Cobalt, Molybdän und Zink zu verwenden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% des erfindungsgemäßen Wirkstoffs.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen oder den aus diesen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen im Gemisch mit anderen aktiven Verbindungen vorliegen, etwa mit Insektiziden, Ködern, Sterilisationsmitteln, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, Wachstumsregulatoren oder Herbiziden. Zu den Insektiziden gehören beispielsweise Phosphate, Carbamate, Carboxylate, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe und von Mikroorganismen erzeugte Substanzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin in ihren handelsüblichen Formulierungen oder den aus diesen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen im Gemisch mit synergistischen Mitteln vorliegen. Synergistische Mittel sind Verbindungen, die die Wirkung der aktiven Verbindungen steigern, ohne daß es für das zugesetzte synergistische Mittel erforderlich ist, selbst wirksam zu sein.

Der Gehalt des Wirkstoffes in den aus den im Handel erhältlichen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen kann innerhalb weiter Grenzen variieren.

Die Konzentration des Wirkstoffs in den Anwendungsformen kann 0,0000001 bis 100 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-%.

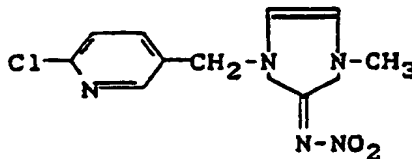
Die Verbindungen werden in üblicher Weise in einer den Anwendungsformen angemessenen Form zur Anwendung gebracht.

Bei der Verwendung gegen Hygiene-Schädlinge und Schädlinge in Produkt-Vorräten zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine hervorragende Rückstandswirkung auf Holz und Ton sowie eine gute Beständigkeit gegen Alkali auf gekalkten Unterlagen aus.

Die Herstellung und die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe sind den folgenden Beispielen zu entnehmen.

Herstellungsbeispiele

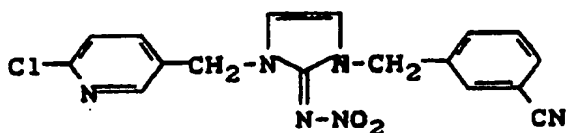
Beispiel 1



3H-1-(2-Chloropyridin-5-ylmethyl)-2-nitroimidazolin (5,1 g) wurde in trockenem Dimethylformamid (40 ml) gelöst. Zu der entstandenen Lösung wurde bei einer Temperatur bis 10 °C anteilsweise 60-proz. Natriumhydrid in Mineralöl (0,8 g) hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur gerührt, bis die Entwicklung von Wasserstoff beendet war. Danach wurde Methyljodid (3,4 g) bei der gleichen Temperatur zu der Mischung hinzugefügt, und die Reaktionsmischung wurde 3 Stunden

bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser gegossen. Mit Hilfe von Dichlormethan wurde eine Extraktion vorgenommen. Die Dichlormethan-Schicht wurde in üblicher Weise behandelt und der erhaltene Rückstand wurde durch Chromatographie an einer Silicagel-Säule gereinigt, wonach die gewünschte Verbindung, d.h. 1-(2-Chloro-pyridin-5-ylmethyl)-3-methyl-2-nitroiminoimidazolin, (3,0 g) erhalten wurde; Schmp. 165-167° C.

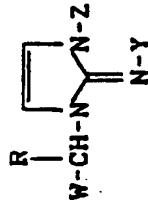
Beispiel 2



Eine Mischung aus 3H-1-(3-Cyanobenzyl)-2-nitroiminoimidazolin (4,9 g), 2-Chloro-5-chloromethylpyridin (3,2 g), Triethylamin (2,2 g) und Ethanol (40 ml) wurde 3 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Nachdem das Ethanol unter vermindertem Druck abdestilliert worden war, wurde der Rückstand mit Dichlormethan vermischt, und die resultierende Mischung wurde mit Wasser und dann mit einer 1-proz. Salzsäure-Lösung gewaschen. Nachdem die Dichlormethan-Schicht in üblicher Weise behandelt worden war, wurde der erhaltene Rückstand durch Chromatographie an einer Silicagel-Säule gereinigt, wonach die gewünschte Verbindung, d.h. 1-(2-Chloro-pyridin-5-ylmethyl)-3-(3-cyanobenzylmethyl)-2-nitro-iminoimidazolin, (0,7 g) erhalten wurde; Schmp. 204-206° C.

Verbindungen der Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung, die nach den gleichen Verfahren wie in den Beispielen 1 und 2 hergestellt werden können, sind zusammen mit den Verbindungen der Beispiele 1 und 2 in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1



Verbin- R Y W Z Schmp.

dung

Nr.

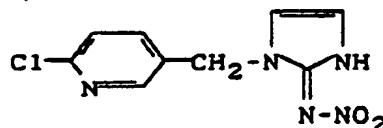
1	H	Nitro	3-Pyridyl		Methyl	
2	H	Nitro	3-Pyridyl		n-Butyl	
3	H	Nitro	3-Pyridyl		2-Methylthioethyl	
4	H	Nitro	3-Pyridyl		2-Cyanoethyl	
5	CH ₃	Cyano	3-Pyridyl		Acetyl	
6	H	Nitro	2-Fluoropyridin-5-yl		Allyl	
7	H	Nitro	2-Chloropyridin-5-yl		Methyl	165-167° C
8	H	Cyano	2-Chloropyridin-5-yl		Isopropyl	
9	H	Nitro	2-Chloropyridin-5-yl		Allyl	
10	H	Nitro	2-Chloropyridin-5-yl		Benzoyl	
11	H	Nitro	2-Chloropyridin-5-yl		4-Chlorobenzyl	196-198° C

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verbin- dung Nr.	R	Y	W	Z	Schmp.
25	H	Nitro	2-Chlorothiazol-5-yl	2-Chloropyridin-5-ylmethyl	
26	H	Nitro	2-Chlorothiazol-5-yl	2-Chlorothiazol-5-ylmethyl	
27	H	Nitro	3-Methylisoxazol-5-yl	3-Chloropyridin-6-ylmethyl	

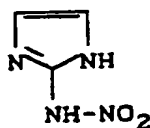
Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verbin- dung Nr.	R	Y	W	Z	Schmp.
12	H	Nitro	2-Chloropyridin-5-yl	3-Cyanobenzyl	204-206° C
13	H	Nitro	2,3-Dichlorpyridin-5-yl	Methyl	
14	H	Nitro	2-Methylpyridin-5-yl	2-Ethoxyethyl	
15	H	Nitro	3-Methylisoxazol-5-yl	Methyl	
16	H	Cyano	3-Trifluormethyl-isoxazol-5-yl	Methyl	
17	H	Nitro	1-Methylpyrazol-4-yl	3,4-Dichlorobenzyl	
18	H	Nitro	1-Isopropylpyrazol-4-yl	Methyl	
19	H	Nitro	2-Chlorothiazol-5-yl	Methyl	
20	N	Nitro	2-Chlorothiazol-5-yl	3-Chloroallyl	
21	H	Nitro	1,2,5-Thiazdiazol-3-yl	Methyl	
22	H	Nitro	2-Methylpyrazin-5-yl	4-Chlorobenzyl	
23	H	Nitro	2-Methylpyrimidin-5-yl	Trichloroacetyl	
24	H	Nitro	2-Chloropyridin-5-yl	2-Chloropyridin-5-ylmethyl	164-166° C

Beispiel 3Herstellung eines Zwischenprodukts

2-Nitroaminoimidazol (12,8 g) wurde in trockenem Dimethylformamid (100 ml) gelöst. Zu der entstandenen Lösung wurde bei 5 °C teilweise 60-proz. Natriumhydrid in Mineralöl (4,8 g) hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur gerührt bis die Entwicklung von Wasserstoff beendet war. Danach wurde eine Lösung von 2-Chloro-5-(chloromethyl)pyridin (16,1 g) in Dimethylformamid (20 ml) bei einer Temperatur bis zu 10 °C tropfenweise zu der Reaktionsmischung hinzugefügt. Dann wurde die Reaktionsmischung 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser gegossen, um das gewünschte kristalline Produkt auszufällen. Das Produkt wurde durch Filtration abgetrennt, in Ethanol gewaschen und getrocknet, wonach die gewünschte Verbindung, d.h. 3H-1-(2-Chloropyridin-5-ylmethyl)-2-nitroimidazolin (15,4 g) erhalten wurde; Schmp. 186-189 °C.

Nach der gleichen Arbeitsweise, wie sie im Vorstehenden dargestellt ist, wurde unter Einsatz von 3-Cyanobenzylchlorid an Stelle des 2-Chloro-5-(chloromethyl)pyridins 4H-1-(3-Cyanobenzyl)-2-nitroimidazolin erhalten; Schmp. 193-194 °C. (Zersetzung).

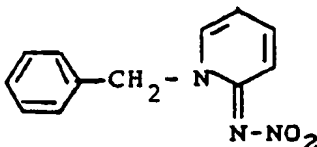
Beispiel 4Herstellung eines Zwischenproduktes

S-Methyl-N-nitro-isothioharnstoff (13,5 g) und Aminoacetaldehyd-dimethylacetal (10,5 g) wurden zusammen in Methanol (150 g) 3 h bei 45 °C gerührt. Nach dieser Reaktion wurde 2N HCl (40 ml) zu der Reaktionsmischung hinzugefügt, und die Mischung wurde 4 Stunden bei 60 °C gerührt und dann abgekühlt.

Das auf diese Weise gebildete kristalline Produkt wurde durch Filtration abgetrennt, in Methanol gewaschen und getrocknet, wonach die gewünschte Verbindung, d.h. 2-Nitroaminoimidazol (9 g) erhalten wurde; Schmp. 195-200 °C (Zersetzung).

Biologische Test-BeispieleVergleichs-Verbindung:

C-1:



(offenbart in J. Med.. Chem. Band 14, Seiten 988-990
(1971))

Beispiel 5

Biologischer Test durchgeführt gegen Nephrotettix cincticeps, der Resistenz gegenüber Insektiziden der
Organo-phosphor-Reihe zeigte

Herstellung einer Test-Formulierung:

Lösungsmittel:	3 Gew.-Teile	Xylol
Emulgator:	1 Gew.-Teil	Polyoxyethylen-alkyl- phenylether

Zur Herstellung einer geeigneten Formulierung einer aktiven Verbindung wurde 1 Gew.-teil des Wirkstoffs mit der obenbezeichneten Menge Lösungsmittel, das die obenangegebene Menge Emulgator enthielt, vermischt, und die Mischung wurde mit Wasser auf die vorher festgesetzte Konzentration verdünnt.

Test-Verfahren:

Benutzt wurde eine Anzahl Töpfe mit jeweils einem Durchmesser von 12 cm, in die Reispflanzen-Setzlinge mit einer Höhe von etwa 10 cm gesetzt waren.

Auf jedem eingetopften Reispflanzen-Setzling wurden 10 ml einer wäßrigen Lösung des Wirkstoffs mit der vorher festgelegten Konzentration gesprüht.

Nachdem die gesprühte Lösung eingetrocknet war, wurde jeder der Töpfe mit einem Drahtkorb von 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe bedeckt, in dem 30 ausgewachsene weibliche Exemplare von Nephrotettix cincticeps, die gegen Insektizide der Organophosphor-Reihe Resistenz zeigten, ausgesetzt wurden, und jeder Topf wurde dann in einen Raum mit konstanter Temperatur gestellt. Zwei Tage danach wurde die Zahl der toten Insekten ermittelt, um die Mortalitäts-Rate der Insekten zu erhalten.

In diesem Text bewirkten die Verbindungen Nr. 7, 12 und 24 eine Insekten-Mortalität von 100 % bei einer Wirkstoff-Konzentration von 40 ppm, während die Kontrolle C-1 bei diese Konzentration unwirksam war.

Beispiel 6

Biologischer Test durchgeführt gegen Laternenträger

Test-Verfahren:

Benutzt wurde eine Anzahl Töpfe mit jeweils einem Durchmesser von 12 cm, in die Reispflanzen-Setzlinge mit einer Höhe von etwa 10 cm gesetzt waren.

5 Auf jedem eingetopften Reispflanzen-Setzling wurden 10 ml einer wässrigen Lösung des Wirkstoffs in ähnlicher Weise wie in Beispiel 5 mit der vorher festgelegten Konzentration gesprüht.

Nachdem die gesprühte Lösung eingetrocknet war, wurde jeder der Töpfe mit einem Drahtkorb vom 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe bedeckt, in dem 30 ausgewachsene weibliche Exemplare von Nilaparvata lugens, die gegen Insektizide der Organophosphor-Reihe Resistenz zeigten, ausgesetzt wurden, und
10 jeder Topf wurde dann in einen Raum mit konstanter Temperatur gestellt. Zwei Tage danach wurde die Zahl der toten Insekten ermittelt, um die Mortalitäts-Rate der Insekten zu erhalten.

In ähnlicher Weise wurden Tests mit Sogatella furcifera und Laodelphax striatella, die gegen Insektizide der Organophosphor-Reihe Resistenz zeigten, zur Ermittlung der Mortalitäts-Rate der Insekten durchgeführt.

In diesem Test bewirkten die Verbindungen Nr. 12 und 24 eine Insekten-Mortalität bei Nilaparvata
15 lugens, Sogatella furcifera und Laodelphax striatella von 100 % bei einer Wirkstoff-Konzentration von 200 ppm, während die Kontrolle C-1 bei dieser Konzentration unwirksam war.

Beispiel 7

Biologischer Test durchgeführt gegen Myzus persicae, der gegenüber Insektiziden der Organophosphor- und Carbamat-Reihe Resistenz zeigte

Test-Verfahren:

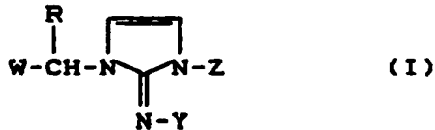
Auf Auberginen-Setzlinge (schwarze längliche Auberginen) mit jeweils einer Höhe von 20 cm, die in unglasierten Töpfen von 15 cm Durchmesser gezogen worden waren, wurden pro Setzling 200 herangezogene Exemplare von Myzus persicae, der gegenüber Insektiziden der Organophosphor- und Carbamat-Reihe Resistenz besaß, ausgesetzt. Einen Tag nach der Inokulierung wurde eine wässrige Lösung mit einer vorher festgelegten Konzentration des Wirkstoffs, die nach einer Arbeitsweise ähnlich derjenigen von Beispiel 5 hergestellt worden war, in einer genügenden Dosierung mit Hilfe einer Spritzpistole auf die Setzlinge
30 hergestellt worden war, in einer genügenden Dosierung mit Hilfe einer Spritzpistole auf die Setzlinge

Der oben angegebene Test wurde für jede der nachstehend bezeichneten Wirkstoffe mit den angegebenen Konzentrations-Dosierungen durchgeführt. Nach dem Sprühen der insektiziden Lösung wurden die
35 Setzlinge für den Test in jedem Topf 24 h in einem auf einer Temperatur von 28°C gehaltenen Gewächshaus stehen gelassen, und danach wurde die Mortalitäts-Rate der Insekten für jeden Test bestimmt. Der gleiche Test wurde zweimal wiederholt, um eine genaue Bestimmung der Mortalitäts-Rate zu erhalten.

40 In diesem Test bewirkten die Verbindungen Nr. 7 und 24 eine Insekten-Mortalität von 100 % bei einer Wirkstoff-Konzentration von 200 ppm, während die Kontrolle C-1 sogar bei einer Konzentration von 1000 ppm unwirksam war.

Ansprüche

1. Imidazoline der Formel (I)



55 in der
R Wasserstoff oder Alkyl bezeichnet,
Y Nitro oder Cyano bezeichnet,

W ein gegebenenfalls substituierte, 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe bezeichnet, die wenigstens ein aus der aus Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefel-Atomen bestehenden Gruppe ausgewähltes Hetero-Atom enthält, und

Z Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxyalkyl, Alkylthio-alkyl, Cyanoalkyl, Halogenoalkyl, Aralkyl, Acyl oder $-\text{CH}_2\text{-W}$ (worin W die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen hat) bezeichnet.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

R Wasserstoff oder Methyl ist,

Y Nitro ist,

W eine 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe ist, die 1 oder 2 aus der Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefel-Atomen bestehenden Gruppe ausgewähltes Hetero-Atom enthält, mit der Maßgabe, daß wenigstens eines der Hetero-Atome ein Stickstoff-Atom ist, und mit der anderen Maßgabe, daß die heterocyclische Gruppe gegebenenfalls wenigstens einen Substituenten haben kann, der aus der aus Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Halogenoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Halogenoalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen und Alkynyl mit 3 bis 4 Kohlenstoff-Atomen bestehenden Gruppe ausgewählt ist, und Z Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkenyl mit 3 Kohlenstoff-Atomen, Alkynyl mit 3 Kohlenstoff-Atomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 2 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylthioalkyl mit insgesamt 2 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Cyanosubstituiertes Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff-Atomen, Chloroalkyl mit 3 Kohlenstoff-Atomen, Benzyl (das gegebenenfalls durch Chlor oder Cyano substituiert sein kann), Acyl (das gegebenenfalls durch Chlor substituiert sein kann), Benzoyl oder $-\text{CH}_2\text{-W}$ (worin W die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen hat) ist.

3. Verbindungen nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß

R Wasserstoff ist,

Y Nitro ist,

W Pyridyl oder Thiazolyl ist, das gegebenenfalls am Ring mit Chlor, Methyl oder Trifluoromethyl substituiert ist, und

Z Methyl, Allyl, Propargyl, 3-Cyanobenzyl, 4-Chloro-benzyl, Acetyl, Benzoyl, 2-Chloro-5-pyridyl oder 2-Chloro-5-thiazolyl ist.

4. Verfahren zur Herstellung von Imidazolinen der Formel (I)



in der

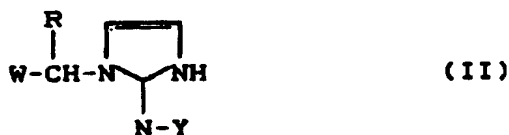
R Wasserstoff oder Alkyl bezeichnet,

Y Nitro oder Cyano bezeichnet,

W eine gegebenenfalls substituierte, 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe bezeichnet, die wenigstens ein aus der aus Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefel-Atomen bestehenden Gruppe ausgewähltes Hetero-Atom enthält, und

Z Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Cyanoalkyl, Halogenoalkyl, Aralkyl, Acyl oder $-\text{CH}_2\text{-W}$ (worin W die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen hat) bezeichnet, dadurch gekennzeichnet, daß

(a) Verbindungen der Formel (II)



in der

R, Y und W die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben,

mit Verbindungen der Formel (III)

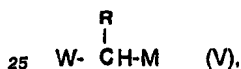
Z-M (III),

5 in der
Z die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen hat und
M Halogen oder -OSO₂-L bezeichnet, worin L Methyl, Phenyl oder TolyI darstellt,
in Gegenwart inerter Lösungsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart von Basen umgesetzt werden,
oder

10 (b) Verbindungen der Formel (IV)

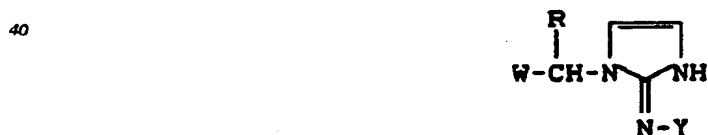


20 in der
Y und Z die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben,
mit Verbindungen der Formel (V)



in der
R, W und M die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben,
in Gegenwart inerter Lösungsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart von Basen umgesetzt werden.

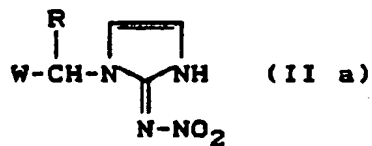
- 30
5. Insektizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens ein Imidazolin der Formel (I) enthalten.
 6. Verfahren zur Bekämpfung schädlicher Insekten, dadurch gekennzeichnet, daß man Imidazoline der Formel (I) auf die schädlichen Insekten und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.
 - 35 7. Verwendung von Imidazolinen der Formel (I) zur Bekämpfung schädlicher Insekten.
 8. Verfahren zur Herstellung insektizider Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß Imidazoline der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder grenzflächenaktiven Mitteln vermischt werden.
 9. Imidazoline der Formel (II)



in der
R Wasserstoff oder Alkyl bezeichnet,
Y Nitro oder Cyano bezeichnet
50 W eine gegebenenfalls substituierte, 5-oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe bezeichnet, die wenigstens ein aus der Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefel-Atomen bestehenden Gruppe ausgewähltes Hetero-Atom enthält.

10. Verfahren zur Herstellung von Imidazolinen der Formel (II a)

55



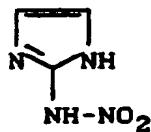
in der

R Wasserstoff oder Alkyl bezeichnet und

¹⁰ W eine gegebenenfalls substituierte, 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe bezeichnet, die wenigstens ein aus der Stickstoff-Sauerstoff- und Schwefel-Atomen bestehenden Gruppe ausgewähltes Heteroatom enthält.

dadurch gekennzeichnet,

daß man 2-Nitroaminoimidazol der Formel



mit Verbindungen der Formel (V)



in der

30 R, W und M die oben angegebene Bedeutung besitzen
in Gegenwart inerter Lösungsmittel umsetzt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 7803

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	DE-A-2 205 745 (DR. KARL THOMAE) ---		C 07 D 401/06
A	EP-A-0 154 178 (NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO) ---		C 07 D 417/14
A	EP-A-0 163 855 (NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO) ---		C 07 D 413/14
A	EP-A-0 212 600 (NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO) ---		C 07 D 403/06
A	CHEM. & PHARMACEUTICAL BULLETIN, Band 27, Nr. 4, 1. April 1979, Seiten 841-847, Tokyo, JP; A. KOSASAYAMA et al.: "Cyclic guanidines. IV. Synthesis of hypoglycemic N-benzhydryl bicyclic guanidines" ---		C 07 D 417/06
A	CHEM. & PHARMACEUTICAL BULLETIN, Band 26, Nr. 12, 1. Dezember 1978, Tokyo, JP; F. ISHIKAWA et al.: "Cyclic Guanidines. II. Synthesis of hypoglycemic acyl or alkyl derivatives: of 1-substituted 2-imino-1,3-diazacycloalkane" ---		C 07 D 401/14
A	CHEM. & PHARMACEUTICAL BULLETIN, Band 26, Nr. 12, 1. Dezember 1978, Seiten 3658-3665, Tokyo, JP; F. ISHIKAWA et al.: "Cyclic guanidines. I. Synthesis of hypoglycemic 1-substituted 2-imino-1,3-diazacycloalkanes" ---		A 01 N 43/50
P,A	EP-A-0 259 738 (NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO) --- -/-		A 01 N 43/40
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06-02-1989	Prüfer DE BUYSER I.A.F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Seite 2

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 7803

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
P, A	EP-A-D 277 317 (NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06-02-1989	Prüfer DE BUYSER I.A.F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (11.12.1989)